



PCT/FR 03/03887

REC'D 22 MAR 2004

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 G W / 010801

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>26 DEC 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0216711</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>26 DEC. 2002</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  CABINET PLASSERAUD 84 RUE D'AMSTERDAM 75009 PARIS	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> AH/EMA-BFF020288			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  PROCEDE DE FABRICATION D'UN COMPOSE I-III-VI2 EN COUCHES MINCES, FAVORISANT L'INCORPORATION D'ELEMENTS III			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		ELECTRICITE DE FRANCE, Service National	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public à caractère industriel et commercial.	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	22-30, avenue de Wagram	
	Code postal et ville	75 010 08 PARIS	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

REMISE DES PIÈCES DATE <b>26 DEC 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0216711</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 G W / 010801
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		AH/EMA-BFF020288	
<b>6 MANDATAIRE</b> <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		CABINET PLASSERAUD	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	84 RUE D'AMSTERDAM	
	Code postal et ville	75 009 PARIS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 44 63 41 11	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1 PAGE	
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Stéphane VERDURE (CPI n° 97-0901)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...



Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE 26 DEC 2002

LIEU 75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

0216711

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 829 6 W / 180601

Vos références pour ce dossier (facultatif)

AH/EMA-BFF020288

☒ DÉCLARATION DE PRIORITÉ  
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE  
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE  
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☒ DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom  
ou dénomination sociale

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS

Prénoms

Forme juridique

Etablissement Public, Scientifique et Technologique EPST

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile  
ou  
siège

Rue

3, RUE MICHEL ANGE

Code postal et ville

75 15 17 19 14 PARIS Cedex 16

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☒ DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☐ Personne morale

☐ Personne physique

Nom  
ou dénomination sociale

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile  
ou  
siège

Rue

Code postal et ville

Pays

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☒ SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE  
(Nom et qualité du signataire)

Stéphane VERDURE  
(CPI n° 97-0901)

VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI

Procédé de fabrication d'un composé I-III-VI<sub>2</sub> en couches minces, favorisant l'incorporation d'éléments III

La présente invention concerne la fabrication de semi-conducteurs de type I-III-VI<sub>2</sub> en couches minces, notamment pour la conception de cellules solaires.

Les composés I-III-VI<sub>2</sub> de type CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>S<sub>(2-y)</sub> (où x est sensiblement compris entre 0 et 1 et y est sensiblement compris entre 0 et 2) sont considérés comme très prometteurs et pourraient constituer la prochaine génération de cellules photovoltaïques en couche mince. Ces composés ont une largeur de bande interdite directe comprise entre 1,05 et 1,6 eV qui permet une forte absorption des radiations solaires dans le visible.

Les rendements records de conversion photovoltaïque ont été obtenus en préparant des couches minces par évaporation sur de petites surfaces. Cependant l'évaporation est difficile à adapter à l'échelle industrielle en raison de problèmes de non-uniformité et de faible utilisation des matières premières. La pulvérisation cathodique (méthode dite de "sputtering") est mieux adaptée aux grandes surfaces mais elle nécessite des équipements sous vide et des cibles de précurseurs très coûteux.

Il existe donc un réel besoin pour des techniques alternatives à faible coût et à pression atmosphérique. La technique de dépôt de couche mince par électrochimie, en particulier par électrolyse, se présente comme une

alternative très séduisante. Les avantages de cette technique de dépôt sont nombreux et notamment les suivants :

- dépôt à température et pression ambiantes dans un bain d'électrolyse,
- possibilité de traiter de grandes surfaces avec une bonne uniformité,
- facilité de mise en œuvre,
- faible coût d'installation et des matières premières (pas de mise en forme particulière, taux d'utilisation élevé des matières), et
- grande variété des formes possibles de dépôt, due à la nature localisée du dépôt sur le substrat.

Malgré de nombreuses recherches dans cette voie, les difficultés rencontrées ont porté sur le contrôle de la qualité des précurseurs électrodéposés (composition et morphologie) et, plus particulièrement, sur la difficulté d'insérer des métaux tels que le gallium ou l'aluminium (éléments III) dont le potentiel d'électrodéposition est très cathodique.

On note ci-après les composés I-III-VI<sub>2</sub> où :

- l'élément I correspond à Cu,
  - l'élément III correspond à In et à Ga et/ou Al, et
  - l'élément VI correspond à Se et/ou S,
- par l'abréviation "CIGS".

Par ailleurs, on entend par le terme "*film*", une couche mince déposée sur substrat et par le terme "*film de précurseurs*", une couche mince de composition globale

voisine de I-III-VI<sub>2</sub> et directement obtenue après le dépôt par électrolyse, sans traitement ultérieur éventuel.

En ce qui concerne l'électrodéposition pure de CIGS (sans étape d'évaporation), la morphologie et la composition des précurseurs est très difficile à contrôler, comme l'indique les documents :

- "One step electrodeposited  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  thin films: structure and morphology", Fahourme M., Chraïbi F., Aggour M., Delplancke J.L., Ennaoui A., and Lux-Steiner M, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 22-26 October 2001, Munich; Allemagne ; et
- " $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -based photovoltaic cells from electrodeposited precursor films", Materials Research Society Symposium - Proceedings, Volume 668, 2001, Pages H8101-H8106, Bhattacharya, R.N., Fernandez, Arturo M.

Les développements les plus récents font suivre l'électrodéposition d'une étape d'évaporation afin d'accroître les teneurs en In et Ga des films électrodéposés. Dans ces développements notamment décrits dans le document WO-01/78154, l'électrodéposition est une co-déposition réelle des éléments Cu, In, Ga et Se (pour l'obtention d'un alliage quaternaire) et elle met en œuvre un procédé de dépôt dans un bain électrolytique tamponné en pH. La solution tampon est composée d'acide sulfamique et de biphtalate de potassium, formant un tampon de type pHydrion (marque déposée). Des films électrodéposés ayant donné des cellules photovoltaïques par le procédé hybride mettant en œuvre un électrodépôt suivi d'une étape

d'évaporation, ont une morphologie dendritique et peu compacte.

La présente invention vient améliorer la situation.

5

Elle propose à cet effet un procédé de fabrication par électrochimie d'un composé I-III-VI<sub>y</sub> en couches minces, où y est voisin de 2, comportant les étapes suivantes :

- on prévoit un bain d'électrolyse comportant au moins un élément III dissous dans le bain et au moins deux électrodes immergées dans le bain, et
- on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes pour amorcer la formation d'une couche mince de I-III-VI<sub>y</sub> sur la surface de l'une des électrodes.

15

Selon l'invention, le bain d'électrolyse comporte en outre au moins un composé tensioactif pour favoriser l'incorporation de l'élément III dans ladite couche.

Avantageusement, l'élément III comporte du gallium et/ou de l'aluminium.

Préférentiellement, le composé tensioactif comporte une formule chimique du type  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O-SO}_3\text{-X}$ , où n est supérieur ou égal à 5 et X est une espèce atomique telle que H, Na, Li ou K.

25

Dans un mode de réalisation préféré, le composé tensioactif comporte du dodécylsulfate de sodium.

30



En variante ou en complément, le composé tensioactif comporte du 2-Butyne-1,4-diol et/ou de l'acide maléique et/ou de l'acide succinique et/ou de l'acide fumarique et/ou de l'acide crotonique.

5

De préférence, la concentration de tensioactif dans le bain d'électrolyse est sensiblement d'un même ordre de grandeur que la concentration en gallium et/ou en aluminium.

10

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-après de modes de réalisation donnés à titre d'exemples non limitatifs, ainsi qu'à l'examen des dessins qui l'accompagnent et sur lesquels :

15

- la figure 1 représente schématiquement une couche mince obtenue par la mise en œuvre du procédé selon l'invention,
- la figure 2 représente schématiquement un bain d'électrolyse pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention,
- la figure 3 représente schématiquement l'aspect d'une couche mince de l'art antérieur, vue de dessus,
- et la figure 4 représente schématiquement une vue en coupe d'une couche mince de l'art antérieur, en formation.

20

En se référant à la figure 1, des couches CO de diséléniure de cuivre et d'indium-gallium (en tant qu'élément III) sont obtenues à pression et température ambiantes par électrodéposition d'une couche mince de précurseurs de composition et de morphologie adaptée, sur un substrat de verre S recouvert de molybdène MO.

30

L'électrodéposition est effectuée à partir d'un bain acide B (figure 2), agité par des pales M, contenant un sel d'indium, un sel de gallium, un sel de cuivre et de l'oxyde de sélénium dissous. Les concentrations de ces éléments précurseurs sont comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  M, où la notation "M" correspond à l'unité "mole par litre". Le pH de la solution est fixé entre 1 et 4.

Trois électrodes An, Ca et REF, dont :

- une électrode de molybdène Ca sur laquelle se forme la couche mince par électrodéposition,
- et une électrode de référence au sulfate mercurieux REF, sont immergées dans le bain B.

La différence de potentiel électrique appliquée à l'électrode de molybdène est comprise entre -0,8 et -1,4 V par rapport à l'électrode de référence REF.

Des couches d'épaisseur comprise entre 1 et 4 microns sont obtenues, avec des densités de courant comprises entre 0,5 et 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Dans des conditions définies de composition, d'agitation de la solution et de différence de potentiel, il est possible d'obtenir des couches denses, adhérentes, de morphologie homogène et dont la composition est proche de la composition stœchiométrique : Cu (25%), In+Ga (25±%) et Se (50%), avec un ratio atomique (In+Ga)/Cu légèrement supérieur à 1. On peut ainsi réaliser des dépôts sur des surfaces de 10x10 cm<sup>2</sup>.

Néanmoins, l'incorporation de gallium pour former les couches minces de CIGS pose souvent un problème, tant sur le plan de leur morphologie que de leur composition. En se référant à la figure 3, les couches de précurseurs CO, en formation par électrolyse dans des conditions classiques, présentent à la surface des protubérances PR formant un angle  $\alpha$  non nul par rapport au plan principal de la surface de la couche (figure 4). Une telle morphologie de la couche mince, particulièrement rugueuse en sa surface, n'est pas compatible avec la fabrication de cellules photovoltaïques, lesquelles nécessitent des interfaces les plus parallèles et planes possibles pour limiter la déperdition de lumière et surtout éviter des courts-circuits locaux (ou "shunts").

En outre, la composition en volume de ces dépôts est pauvre en gallium (généralement inférieure à 5%) et inférieure, en tout état de cause, à celle initialement souhaitée.

L'approche proposée dans le document WO-01/78154 consiste à contrôler l'acidité du bain d'électrolyse pour assurer la stabilité de son pH et, de là, favoriser une incorporation du gallium (élément dont le potentiel de dépôt est très négatif) dans les couches de CIGS en formation. A cet effet, il est prévu dans ce document une solution tampon comprenant de l'acide sulfamique et du biphtalate de potassium en concentrations suffisantes pour assurer la stabilité du pH. Des couches de  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  sont alors obtenues avec x voisin de 9%.

Dans une autre approche, la présente invention propose d'ajouter un ou plusieurs additifs tensioactifs dans le bain d'électrolyse pour former les couches de CIGS. Des  
5 couches de  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  obtenues par la mise en œuvre du procédé selon l'invention présentent une morphologie satisfaisante, ainsi qu'un pourcentage  $x$  de gallium voisin, voire supérieur, à la valeur de 9% précitée, comme on le verra plus loin en référence à un mode de  
10 réalisation préféré.

Une explication possible de cette amélioration de la qualité des couches par ajout de tensioactifs dans le bain est la suivante. L'ajout d'un composé tensioactif,  
15 agissant dans le bain en s'adsorbant à l'électrode Ca sur laquelle se forme la couche mince, permet de modifier la tension de surface à l'interface entre la couche mince en formation et la solution du bain. On abaisse ainsi l'énergie d'activation de la réaction d'incorporation du  
20 gallium combiné au sélénium dans la couche mince. Le mélange du gallium aux autres éléments Cu, In et Se permet alors d'obtenir une morphologie homogène de la couche, ainsi qu'une composition riche en gallium.

25 Une autre explication possible, complémentaire de la précédente, est que les tensioactifs utilisés peuvent en outre avoir un rôle inhibiteur de la réaction de dégagement d'hydrogène observée habituellement en électrolyse, ce qui permettrait l'application de  
30 potentiels plus cathodiques, favorisant ainsi l'incorporation de gallium.

On note en outre un effet niveleur des tensioactifs ajoutés, permettant d'aplanir la surface de la couche en formation.

5

Ainsi, selon l'invention, un ou plusieurs additifs tensioactifs permettant d'améliorer la morphologie et/ou de changer les ratios relatifs des divers éléments électrodéposés (Cu-In-Ga-Se) sont ajoutés dans la solution. On retiendra que leur rôle principal est d'aider à l'insertion du gallium dans les couches de précurseurs. La quantité de gallium pouvant être insérée dans les films peut varier de 0 à 30 % (en pourcentage atomique). La concentration des additifs peut varier de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  M.

15

On donne ci-après différents modes de réalisation de l'invention, avec comme additifs tensioactifs :

- le dodécylsulfate de sodium;
- le 2-Butyne-1,4-diol;
- 20 - l'acide succinique;
- l'acide fumarique;
- l'acide maléique.

25

Mode de réalisation préféré: "dodécylsulfate de sodium"

Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain acide dont les concentrations en éléments précurseurs et en tensioactif  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$  sont les suivantes :

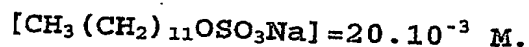
30

$[\text{CuSO}_4] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$

$[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$

$[\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$

$[\text{H}_2\text{SeO}_3] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$



Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1,1 V par rapport à l'électrode REF.  
 5 La densité de courant est de -5 mA/cm<sup>2</sup>.

Tableau I : Analyse de la composition d'un film de CIGS électrodéposé dans une solution contenant du dodécylsulfate de sodium.

10

Elément	%Atomique
Cu	20.70
Ga	10.27
Se	50.94
In	18.10

Avantageusement, la morphologie de la couche est très homogène.

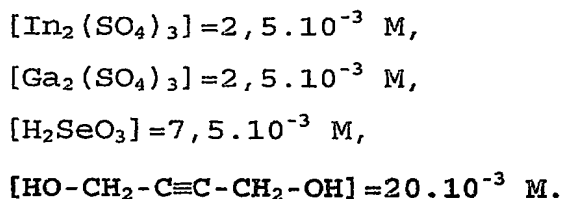
15 De façon plus générale, on indique que l'ajout de tensioactifs de formule  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}-\text{SO}_3-\text{X}$  (où n est supérieur ou égal à 5 et X est une espèce atomique telle que H, Na, Li ou K) donne des résultats satisfaisants.

20

Second mode de réalisation : "2-Butyne-1,4-diol"

Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain acide dont les concentrations en éléments précurseurs et en tensioactif  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$  sont les suivantes :

25  $[\text{CuSO}_4] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M,}$



5

Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1,1 V par rapport à l'électrode REF. La densité de courant est de -5 mA/cm<sup>2</sup>.

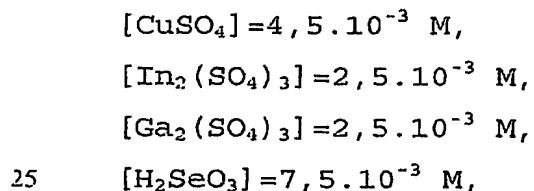
10 Tableau II : Analyse de la composition d'un film de CIGS électrodéposé dans une solution contenant du 2-Butyne-1,4-diol.

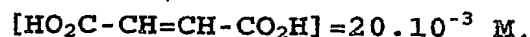
Elément	%Atomique
Cu	23.10
Ga	1.80
Se	53.50
In	21.54

15 La morphologie de la couche est peu homogène. Toutefois, aucun décollement de la couche n'a été observé.

Troisième mode de réalisation: "acide maléique"

20 Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain acide dont les concentrations en éléments précurseurs et en tensioactif HO<sub>2</sub>C-CH=CH-CO<sub>2</sub>H sont les suivantes :





Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1,1 V par rapport à l'électrode REF.

5 La densité de courant est de  $-5 \text{ mA/cm}^2$ .

Tableau III : Analyse de la composition d'un film de CIGS électrodéposé dans une solution contenant de l'acide maléique.

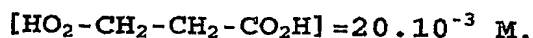
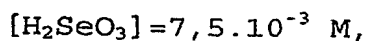
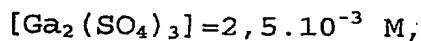
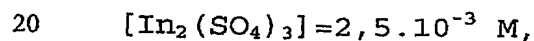
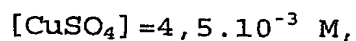
10

Elément	%Atomique
Cu	23.32
Ga	3.10
Se	53.32
In	20.26

La morphologie de la couche est sensiblement homogène.

15 Quatrième mode de réalisation : "acide succinique"

Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain acide dont les concentrations en éléments précurseurs et en tensioactif  $\text{HO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$  sont les suivantes :





Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1,1 V par rapport à l'électrode REF. La densité de courant est de -5 mA/cm<sup>2</sup>.

- 5 Tableau IV : Analyse de la composition d'un film de CIGS électrodéposé dans une solution contenant de l'acide succinique.

Elément	%Atomique
Cu	23.69
Ga	3.99
Se	52.33
In	19.99

- 10 La morphologie de la couche est avantageusement homogène.

Cinquième mode de réalisation: "acide fumarique"

- 15 Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain acide dont les concentrations en éléments précurseurs et en tensioactif HO<sub>2</sub>-CH-CH-CO<sub>2</sub>H sont les suivantes :

$$[\text{CuSO}_4] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

20  $[\text{H}_2\text{SeO}_3] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M},$

$$[\text{HO}_2\text{-CH-CH-CO}_2\text{H}] = 20 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1,1 V par rapport à l'électrode REF.

- 25 La densité de courant est de -5 mA/cm<sup>2</sup>.

Tableau V : Analyse de la composition d'un film de CIGS électrodéposé dans une solution contenant de l'acide fumarique.

Elément	%Atomique
Cu	24.54
Ga	2.85
Se	52.60
In	20.00

La morphologie de la couche est sensiblement homogène.

De manière plus générale, l'additif au sens de l'invention peut être un composé tensioactif parmi les deux classes suivantes :

- les composés tensioactifs dont la molécule contient le groupement  $X-SO_3-Y$  ou  $Z-SO_2-Z'$ , où :

- o Y est un élément parmi H, Na, Li, K ;
- o X est un groupe insaturé (éthylénique, aromatique, acétylénique) pouvant comporter des hétéro-atomes, avec un nombre d'atomes de carbone quelconque, ou encore un groupe saturé pouvant comporter des hétéro-atomes ;
- o Z et Z' sont des groupements saturés ou insaturés pouvant comporter des hétéro-atomes (S, N, ou autres),

- et les composés dont la molécule possède au moins un groupe polaire :  $-OH-$   $COOH$ ,  $-S$  (ou autre hétéro-

atome) et/ou un groupement insaturé : alcène, alcyne, aromatique (avec ou sans hétéro-atome), permettant l'adsorption de la molécule au cours de l'électrodépôt.

5

Chaque composé de l'une des deux familles peut être utilisé seul ou en mélange. Un même composé peut appartenir aux deux familles (s'il possède au moins un groupement insaturé et au moins un groupement de  $\text{SO}_2$ ).

10

On indique que ces composés tensioactifs se distinguent des solvants organiques habituels dont le rôle de solvation agit seulement sur la solution du bain. Ils se distinguent aussi des additifs organiques introduits dans le bain d'électrolyse pour en stabiliser le pH.

15

Les composés tensioactifs décrits ci-avant peuvent être aisément utilisés pour tout type de bain d'électrolyse permettant l'électrodéposition de systèmes I-III-VI tels que Cu-In-Ga-Al-Se-S.

20

Les agents tensioactifs permettant d'insérer du gallium dans les couches de précurseurs permettent ainsi de résoudre plusieurs difficultés décrites dans l'état de l'art (mauvais contrôle de la morphologie, de la composition des précurseurs, en particulier pour ce qui concerne le taux de gallium, difficultés d'extension aux grandes surfaces).

25

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à la forme de réalisation décrite ci-avant à titre d'exemple ; elle s'étend à d'autres variantes.

5    Ainsi, on comprendra que l'aluminium, en tant qu'élément III, pose sensiblement les mêmes problèmes d'incorporation dans les couches de Cu-In-Al-Se que le gallium. A ce titre, l'invention peut s'appliquer en outre à la fabrication des telles couches. Par ailleurs, on introduit  
10    habituellement de l'indium en excès dans la solution du bain pour favoriser son incorporation dans la couche, l'indium se combinant, en tant qu'élément III, au sélénium. On indique que l'ajout de tensioactifs dans le bain devrait aussi favoriser l'incorporation de l'indium,  
15    en tant qu'élément III, dans la couche.

Par ailleurs, on indique en outre que l'acide crotonique, en tant qu'additif tensioactif, a aussi fourni des résultats satisfaisants.

Revendications

1. Procédé de fabrication par électrochimie d'un composé I-III-VI<sub>y</sub> en couches minces, où y est voisin de 2, comportant les étapes suivantes :
- on prévoit un bain d'électrolyse comportant au moins un élément III dissous dans le bain et au moins deux électrodes immergées dans le bain,
  - on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes pour amorcer la formation d'une couche mince de I-III-VI<sub>y</sub> sur la surface de l'une des électrodes,
- caractérisé en ce que le bain d'électrolyse comporte en outre au moins un composé tensioactif pour favoriser l'incorporation de l'élément III dans ladite couche.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément III comporte du gallium et/ou de l'aluminium.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte une formule chimique  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}-\text{SO}_3-\text{X}$ , où n est supérieur ou égal à 5 et X est une espèce atomique telle que H, Na, Li ou K.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte du dodécylsulfate de sodium.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte du 2-Butyne-1,4-diol.
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte de l'acide maléique.
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte de l'acide succinique.
- 15 8. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte de l'acide fumarique.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé tensioactif comporte de l'acide crotonique.
- 20 10. Procédé selon l'une des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que la concentration du composé tensioactif dans le bain d'électrolyse est sensiblement d'un même ordre de grandeur que la concentration en gallium et/ou en aluminium du bain.
- 25

1/2

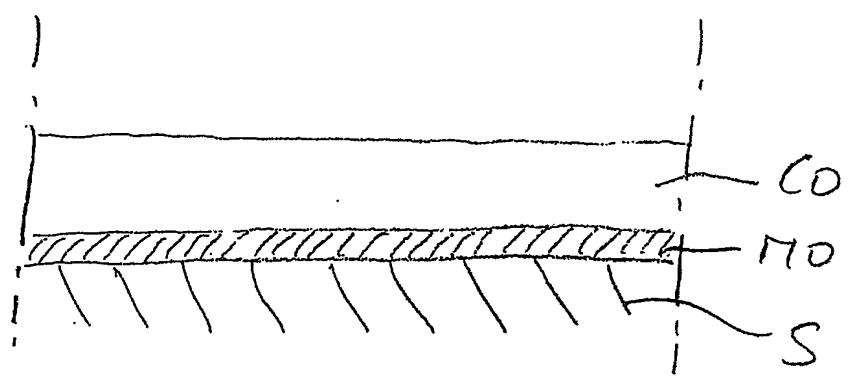


FIG. 1

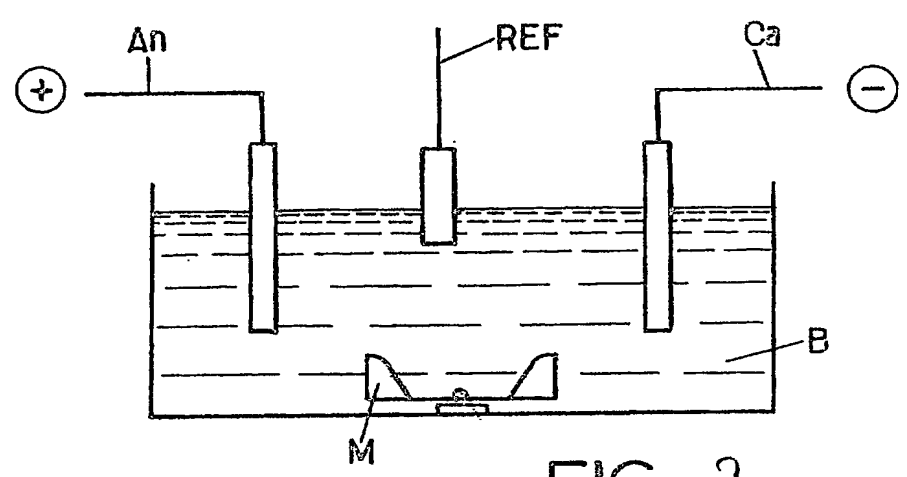


FIG. 2

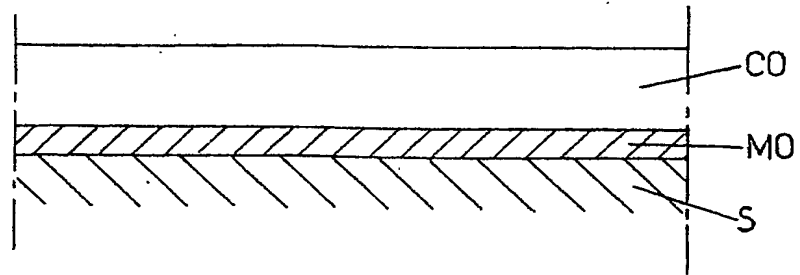


FIG.1.

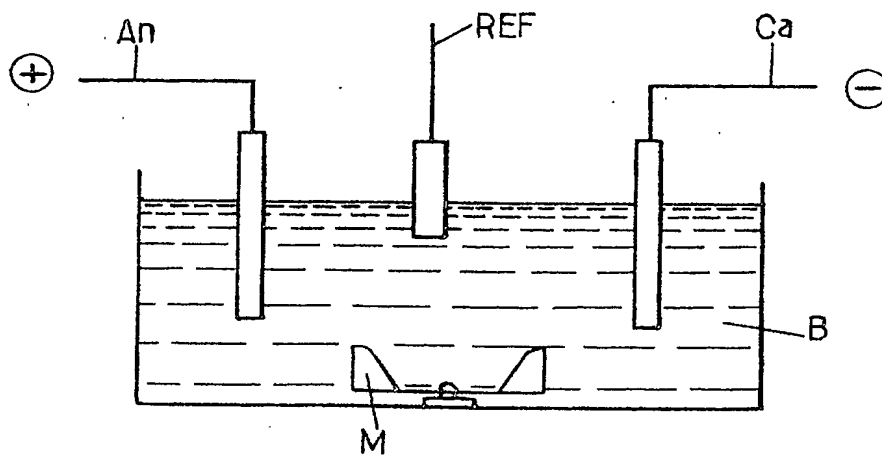


FIG.2.



2/2

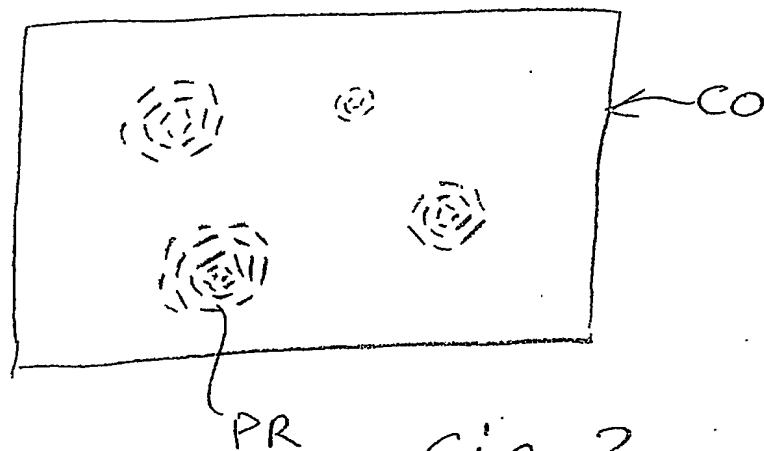


FIG. 3

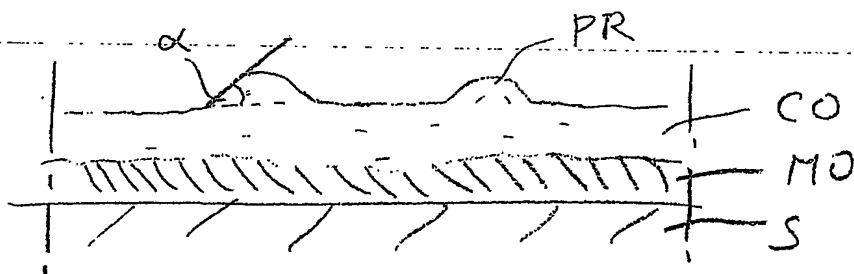


FIG. 4

FIG.3.

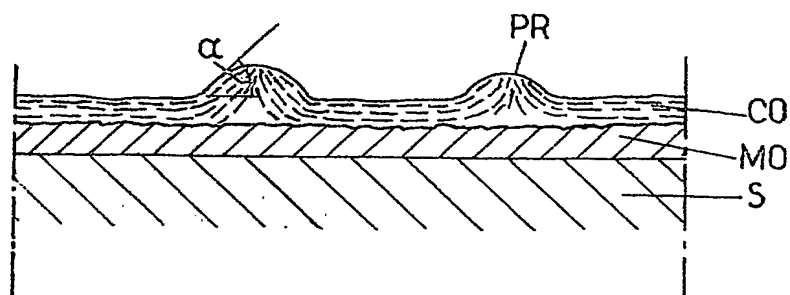
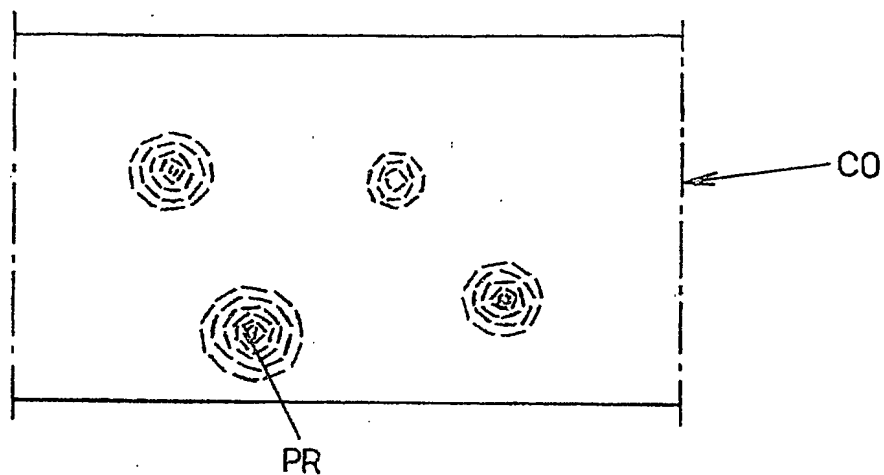


FIG.4.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

CB 113 V / 260399

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AH/EMA-BFF020288	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0216 XM	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCEDE DE FABRICATION D'UN COMPOSE I-III-VI2 EN COUCHES MINCES, FAVORISANT L'INCORPORATION D'ELEMENTS III.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ELECTRICITE DE FRANCE, SERVICE NATIONAL CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		TAUNIER	
Prénoms		Stéphane	
Adresse	Rue	2, RUE CROZATIER	
	Code postal et ville	75012	PARIS / FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GUIMARD	
Prénoms		Denis	
Adresse	Rue	80a, RUE BOBILLOT	
	Code postal et ville	75013	PARIS / FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LINCOT	
Prénoms		Daniel	
Adresse	Rue	46, RUE DES SOURCES	
	Code postal et ville	92160	ANTHONY / FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) le 26 DECEMBRE 2002 S. VERDURE (CPI n°97-0901)			

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..**

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260399

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		AH/EMA-BFF020288	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0216 XM	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE FABRICATION D'UN COMPOSE I-III-VI2 EN COUCHES MINCES, FAVORISANT L'INCORPORATION D'ELEMENTS III.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
ELECTRICITE DE FRANCE, SERVICE NATIONAL CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		GUILLEMOLES	
<b>Prénoms</b>		Jean-François	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	80a, RUE BOBILLOT	
	<b>Code postal et ville</b>	75013	PARIS / FRANCE
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		GRAND	
<b>Prénoms</b>		Pierre-Philippe	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	9, RUE NOCARD	
	<b>Code postal et ville</b>	94220	CHARENTON LE PONT / FRANCE
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Le 26 DECEMBRE 2002 S. VERDURE (CPI n°97-0901)			

PCT/FR2003/003887

